

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局



(43) 国际公布日:  
2005年7月14日(14.07.2005)

PCT

(10) 国际公布号:  
WO 2005/064076 A1

(51) 国际分类号<sup>7</sup>: D21C 3/00, 9/147

(21) 国际申请号: PCT/CN2003/001121

(22) 国际申请日: 2003年12月25日(25.12.2003)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71)(72) 发明人/申请人: 梅秀泉(MEI, Xiuquan) [CN/CN];  
中国北京市海淀区车道沟10号5塔, Beijing 100089  
(CN)。

(72) 发明人;及

(75) 发明人/申请人(仅对美国): 谢来苏(XIE, Laisu) [CN/  
CN]; 中国天津市大沽南路东华园15栋402号, Tianjin  
300222 (CN)。

(74) 代理人: 中国专利代理(香港)有限公司(CHINA  
PATENT AGENT (H.K.) LTD.); 中国香港湾仔港湾  
道23号鹰君中心22字楼, Hong Kong (CN)。

(81) 指定国(国家): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(84) 指定国(地区): ARIPO专利(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
欧亚专利(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
欧洲专利(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI专利(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

本国际公布:  
— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码和其它缩写符号, 请参考刊登在每期  
PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: CLOSED CYCLE ZERO DISCHARGE OXIDIZING PULPING PROCESS

(54) 发明名称: 全封闭零排放氧化法清洁制浆工艺及其制备方法

(57) Abstract: The present invention discloses a closed cycle zero discharge oxidizing pulping process. The process includes: (i) forming active oxygen free radicals via an electron reduction reaction with molecular oxygen's in an ionic reaction unit; (ii) transforming and separating the lignins with the active oxygen free radicals, and causing the colouring groups in the plant cell interlayers to change; (iii) obtaining the pulp. The present process basically changes traditional technology using acid, base, chlorine, anthraquinone etc. with serious pollutions. It not only excuses the cooking and bleaching, but also can use the annual plants, and also can save energy and water. It has wonderful environmental benefit, social benefits and economic efficiency.

(57) 摘要

本发明公开了一种全封闭零排放氧化法清洁制浆工艺及其制备方法。该方法是用分子氧在离子反应器中产生电子还原反应生成的活性氧自由基来转化分离木素, 使植物细胞间层中的生色基团发生变化, 获取纸浆。该方法从根本上改变了传统工艺用污染严重的酸、碱、氯、蒽醌等化学品的制浆工艺, 使用本发明不仅免去污染严重的蒸煮、漂白两大工段, 而且可利用丰富的年生资源, 还可节能节水降低产品成本, 具有极好的环保效益、社会效益和经济效益。

WO 2005/064076 A1

## 全封闭零排放氧化法清洁制浆工艺及其制备方法

### 发明领域

本发明公开一种全封闭零排放氧化法清洁制浆工艺及其制备方法，更具体地说涉及一种全封闭自循环不用酸、不用碱、不用氯、不用蒽醌、免蒸煮、免漂白、零排放、无污染清洁造纸浆方法。

### 发明背景

当今造纸原料长期紧缺，并非某一个地区而是指全球造纸行业。森林是地球生命之肺，除涵养水源，防止水土流失，调节气候等作用外，还可以吸收二氧化碳放出氧气，森林不但有生态价值且有经济价值。然而目前世界正以每年  $700 \times 10^8 \text{m}^2$  的速度递减，热带雨林以每分钟  $50 \times 10^4 \text{m}^2$  的速度减少，如不严加控制继续乱砍乱伐，40 年后，世界人口不断增加，人类将面临无氧气供呼吸的困境。

中国林业统计年鉴 1999 与 2000 年相比，森林下降率：十大林业生态工程-12.9%，天然保护林工程-10.7%，封山育林面积-6.33%，防护林-24.75%，经济林-3.82%，用材林-14.07%。

非木材纤维素原料在植物纤维化学中分：1. 禾本科纤维原料；2. 韧皮纤维原料；3. 籽毛纤维原料；4. 叶部纤维原料，其中综合纤维含量在 48%~84% 之间，非木材纤维长度多数比木材纤维长，造纸主要用纤维素，无论是用木、还是用草提取的纤维素，都可作为制浆中的骨架材料，都可造高、中档纸浆。研究证实，非木材原料棉秆纤维中各种化学成份和阔叶材、针叶材相似。

中国是一个农业大国又是一个产棉大国，能和木材相媲美的年生资源约 1.6 亿公吨 (t)。中国“十五”规划期间，2010 年全国重点产棉区种植面积稳定在 600 万  $\text{hm}^2$ ，年生高质棉秆 3420 万 t，按教科书中的数据计算，仅棉秆一项年产纸浆料 2428.2 万 t，如利用率达 20%，每年可产 485.6 万 t，这种类似于阔叶木的年生资源，迄今利用率不到 1%。玉米桔杆、麦草、稻草（根据 2000 年农业统计年鉴三项已达 4.7 亿 t）可提取非木材纤维原料为 2.35 亿 t，这批巨大的年生造纸原料现在利用率不到 5%，美国将这些年生资源称为农业绿色废弃物，中国称为绿色年生资源。

中国轻工业出版社，2000 年出版的《制浆工艺及设备》中，公开了用亚氯酸钠法测定各原料的综合纤维素含量，其数据见表 1。

表 1 单位：重量%

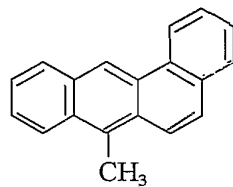
原 料 产 地	综纤维素	原 料 产 地	综纤维素
鱼鳞云杉 小兴安岭	73.0	麦 草 河 北	71.3
红 松 大兴安岭	69.6	甘 蔗 渣 广 东	75.6
大 关 杨 河 南	81.6	龙 须 草 广 西	76.7
绿 竹 浙 江	69.5	高 梁 秆 河 北	66.4
丹 竹 广 东	67.2	玉 米 秆 河 北	84.9
芦 苇 湖 北	75.4	枳 机 草 宁 夏	79.8
芒 草 湖 北	76.6	小 叶 樟 黑 龙 江	74.9
棉 秆 江 苏	75.1	芭 毛 壳 四 川	84.3
稻 草 河 北	64.0		

- 5 中国轻工业出版社，2001 年出版的《植物纤维化学教材》，公开了棉秆原料化学分析（重量%）和平均纤维长（mm）的数据，其结果见表 2。

表 2

棉秆部位	水分	灰分	抽出物				亚氯酸钠综纤维素	Klason 木素	聚戊糖	果胶	平均纤维
			冷水	热水	1%NaOH	苯醇					
棉秆皮	6.12	6.12	18.34	23.66	43.57	2.7	75.57	16.84	23.26	9.64	2.46
棉秆茎	7.87	2.05	3.71	5.02	21.36	1.68	76.32	21.31	18.07	1.42	1.08
全棉秆	8.12	3.15	7.68	9.74	28.72	1.94	75.95	20.17	19.27	4.25	1.68

- 10 当今造纸业全球公知使用 100 多年前的传统造纸工艺，大肆使用强酸、强碱、强氯，大肆排放黑水，严重影响人类赖以生存的自然环境。近年来日本、印度、加拿大等国发展到使用蒽醌，因蒽是芳香烃中的稠环芳烃，所有稠环芳烃目前已确认有致癌作用物质，例如公知由蒽组成的致癌结构式：



### 10-甲基-1,2-苯并蒽或亚乙基-1,2-苯并蒽类

5 用二氧化氯漂白，美国环境保护署于2000年4月发布了关于在造纸浆漂白中禁止使用氯气的命令。目前世界上54%的造纸厂又把目光投向二氧化氯作为漂白剂，但二氧化氯91%的二氧杂环化合物和其他有机物化合，余9%的氯气排放仍危害人类生存环境。

氧化法漂白可追溯到50年代初，1952年苏联木林化学家 Nikieih  
10 和 ARim 首次发现氧可漂白，12年后，1964年法国科学家 Rebeve 等人，用镁盐可保护纤维素不受氧化降解，1970年美、法、瑞三国先后成立试验室，同年南非 Enstrd 建立世界上第一个二氧化氯漂白车间，1972年美国建立日产12t氧漂白车间，并申请无氯漂白专利，后因纤维素损失大、耗能、耗水高、产品成本等因素没进入产业化。27年后，  
15 1999年法国乔治路德公司，2001年美国普位塞尔公司先后又开始用二氧化氯与臭氧并用漂白，仍然没摆脱氯的污染。截止2002年3月检索各国专利资料中，全球造纸业始终没离开酸、碱、氯严重污染的蒸煮工艺，也始终没离开严重污染的氯漂白工艺；对木素生色基团的处理依旧停留在100多年前分离降解木素的传统工艺上，为此，全球  
20 造纸业已成为环保组织重点关注的目标。

1999年3月31日公开的CN1212310A法国液体空气公司发明的臭氧和二氧化氯漂白纸浆的方法、2002年9月25日公开CN1371439A美国北卡罗来纳州立大学发明的采用玉米秸秆和其他非木本纤维材料的制浆方法、2003年4月2日公开的CN1407172A日本株式会社大善发  
25 明的用非木材为原料生产纸浆的制法及制备系统装置和中国公开的CN1198492山东维昌师范大学发明的一种无污染的造纸浆方法、CN1229155一种无碱制浆的方法、CN1458075一种多金属氧酸盐电化学漂白纸浆技术等。

上述所有发明专利经细阅，有的是无氯漂白，有的是降低酸、碱、

氯用量，有的是用臭氧替代氯，有的是用碱和蒽醌、过氧酸。截止 2002 年 3 月全世界没有任何一家不用酸、碱脱木素，没有任何一家彻底取缔酸碱氯，说明上述发明没有从源头上治理污染。本发明是从该行业的源头上根除污染，从制浆脱木素到漂白全过程中不用强酸、强碱和氯化物更不用蒽醌，所有造纸废水不向外排放，形成全封闭自循环零排放，从根本上解决了造纸浆行业原料紧缺和污染严重的两大世界难题。

### 发明内容

本发明所要解决的技术问题是克服了现有技术中的缺点，提供一种全封闭、自循环、零排放、无污染、氧化法清洁制浆工艺及其制备方法。

本发明清洁制浆工艺及其制备方法，通过下述技术方案予以实现，其特征在于该清洁制浆工艺及其制备方法是以前木材或木材为原料，经过以下工艺过程制备而成：

(A) 预处理原料；

(B) 在活性氧 A 和由金属离子和金属离子配位体组成的纤维素保护剂的存在下氧化浸渍上述预处理过的物料；

(C) 先用活性氧 A 研磨，再用活性氧 B 研磨氧化浸渍过的物料；

(D) 浓缩，打浆，

其中上述活性氧 A 选自  $O_2$ 、 $H_2O_2$  和其生成的自由基中的一种或两种，活性氧 B 选自  $O_3$ 、 $^1O_2$  (单线态氧)、 $O_2^{\cdot-}/HOO\cdot$  (超氧阴离子自由基) 其在水中有有机溶剂存在下生成的自由基的一种或多种。

所述有机溶剂例如是二甲基亚砷、草酸类。

一种用上述方法获得的纸浆。

一种如以上所述的清洁制浆的方法中，所述非木材如全棉秆包括棉韧皮、棉茎秆、棉秆根部及全棉秆综合纤维、僵瓣棉和棉短绒、棉渣、棉籽中所含的纤维素、半纤维素、木素中的一种、或它们的两种或多种的混合物。所述木材包括针叶材、阔叶材如白松、马尾松、花旗松、山杨木、速生杨、桦木等。

所述金属离子选自  $Mg^{++}$ 、 $Fe^{++}$ 、 $Mn^{++}$ 、 $Cu^{++}$ 、 $Al^{+++}$ 、 $Zn^{++}$ 、 $Si^{++}$  中的一种或它们两种或多种的混合物；所述金属离子配位体选自二甲基二

环氧乙烷 (DMD)、二乙三胺五乙酸 (DTPA)、乙二胺四乙酸 (EDTA)、烷基磺酸钠、聚氧乙烯烷基醚中的一种或它们的两种或多种的混合物。

所述金属离子用量按重量计在 1-1000ppm 之间。

5 所述氧化浸渍处理在 pH 值为 1-4 之间的酸性条件下进行, 优选所述氧化浸渍处理在 pH 值为 1.5-2.5 的酸性条件下进行。

所述研磨处理在 pH 值为 1-4 之间的酸性条件下进行, 优选所述研磨处理在 pH 值为 2.5-3.8 的酸性条件下进行。

10 所述酸性条件可通过本发明的活性氧 (例如  $\text{HOO}\cdot$ ) 来达到, 也可以通过加 pH 调节剂来达到。

所述活性氧 A 在所处理物料中的浓度为 0.01-2.0wt%, 所述活性氧 B 在所处理物料中的体积克分子浓度为 0.1-50 $\mu\text{mol/L}$ 。

一种如以上所述清洁制浆的方法, 该方法有如下特征和优点: (A) 活性氧滴加到盘磨机中通过磨的旋转热, 产生能量传递反应, 使纤维素从细胞间层中分离出来; (B) 利用活性氧 A、B 的共同作用, 将木素中的生色基团  $\alpha$ 、 $\beta$ -醛酮基类转化为羧酸或二元羧酸类无色基团; (C) 自循环: 原料预处理后送入氧化反应釜系统, 工艺流程中所有使用水分两部分在自己厂内回流循环: 第一部分是来自原料净化处理后的水, 经离心净化后将固渣运走, 浆料送入常规打浆工段, 所产生的清水进入循环水净化池, 净化池内装有 0.1%-0.15% 的三基氧或臭氧发生器 ( $\text{O}_3$  发生器), 对清水产生脱色反应, 水中并含有微量氧自由基, 由泵进入循环水使用系统; 第二部分是氧化处理后的水, 经离心净化后用常规浓缩机处理, 浆料送入贮浆池进抄纸车间, 所产生的水过滤进入自己厂内循环水净化池, 将处理后的净化水泵送原料净化系统、氧化浸渍系统、氧磨系统、筛选系统, 反复在自己厂内循环使用。

25

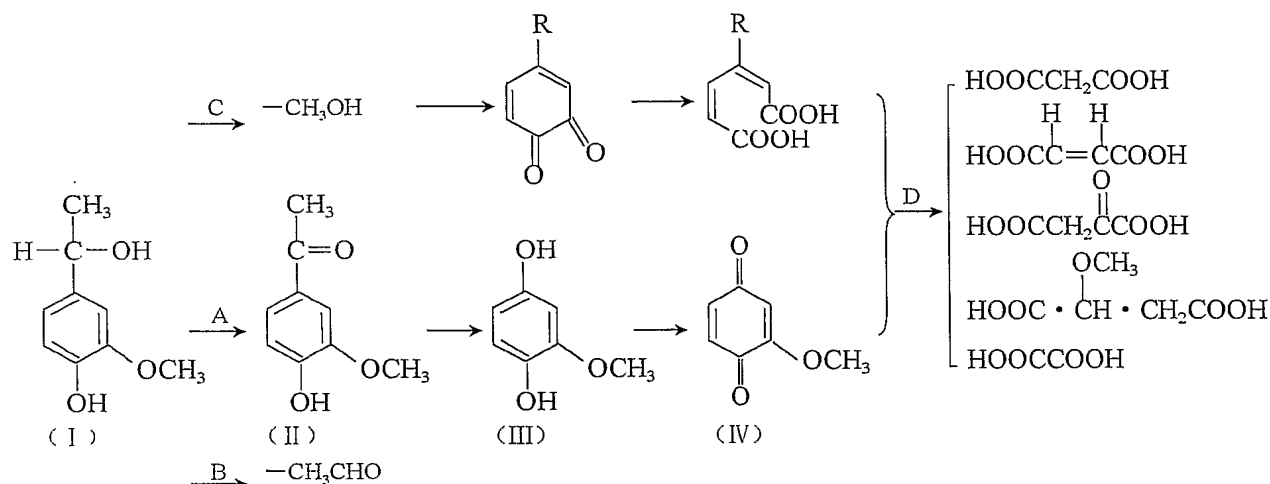
该方法是用分子氧在离子反应器中产生电子还原反应生成活性氧自由基来转化分离木素, 使植物细胞间层中的生色基团发生变化, 获取纸浆。该方法从根本上改变了传统工艺用污染严重的酸、碱、氯、蒽醌等化学品制浆工艺, 使用本发明不仅免去污染严重的蒸煮、传统漂白两大工段, 而且利用丰富的年生资源, 还可节能节水降低产品成本。

30

该方法是用活性氧添加到物料中, 用高浓热磨机混磨产生磨热力

反应, 来改变植物细胞间层中木素的生色基团, 用分子氧中 3 个氧原子所形成羟基自由基的强攻击力和分子内亲核攻击力与木素发生亲电反应, 使木素结构单元苯环与侧链的大  $\pi$  键断裂, 其降解溶出, 木素中生色基团转化或分解为低分子, 生成无色一元羧酸或二元羧酸类。

5 反应式如下:



本发明还包括由上述方法所制得的纸浆。

具体说来本发明的方法如下:

10 一种氧化法清洁制浆工艺及其制备方法, 其特征在于该清洁制浆工艺是以非木材或木材为原料, 经过以下工艺过程制备而成:

(A) 预处理原料;

(B) 在活性氧 A 和由金属离子和金属离子配位体组成的纤维素保护剂的存在下氧化浸渍上述预处理过的物料;

15 (C) 先用活性氧 A 研磨, 再用活性氧 B 研磨氧化浸渍过的物料;

(D) 浓缩, 打浆,

其中上述活性氧 A 选自  $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  和其生成的自由基中的一种或两种, 活性氧 B 选自  $\text{O}_3$ 、 $^1\text{O}_2$  (单线态氧)、 $\text{O}_2^-/\text{HOO}\cdot$  (超氧阴离子自由基) 在水中有机溶剂存在下生成的自由基的一种或多种。

20 分子氧经离子辐射器产生氧化还原反应时能够获得活性氧, 提供能量, 最后生成水, 共接受的 4 个电子过程中, 每接受一个电子生成一个氧自由基, 如一电子还原生成超氧阴离子自由基, 其反应式为  $\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O}_2^-/\text{HOO}\cdot$ , 二电子还原生成过氧化氢, 其反应式为:  $\text{O}_2 + 2e + 2\text{H}^+ \rightarrow$

$H_2O_2$ ，三电子还原生成羟基自由基、二价铁和过氧化氢反应生成自由基，其反应式为： $O_2 + 3e + 3H^+ \rightarrow H_2O + \cdot OH$ 、 $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \cdot OH + OH^-$ 均为水处理专用自由基。

金属离子选自例如  $Mg^{++}$ 、 $Fe^{++}$ 、 $Mn^{++}$ 、 $Cu^{++}$ 、 $Al^{+++}$ 、 $Zn^{++}$ 、 $Si^{++}$ 中的一种，或它们的两种或多种的混合物。所述金属离子一般以盐的形式提供，例如硫酸亚铁，碳酸镁等。所述金属离子配位体选自例如二甲基二环氧乙烷(DMD)、二乙三胺五乙酸(DTPA)、乙二胺四乙酸(EDTA)、烷基磺酸钠、聚氧乙烯烷基醚中的一种或它们的两种或多种的混合物。它们二者与超氧阴离子自由基( $O_2^-/HOO\cdot$ )、过氧化氢( $H_2O_2$ )分别以不同组份组成的功能性纤维素保护系统，既保护纤维素又能达到除硅目的。

预处理通常包括去除杂质，切断，分丝，并视具体情况进行清洗。

其中氧化浸渍处理优选在酸性条件下进行，例如 pH 值在 1-4 之间，优选在 1.5-2.5 左右。

其中研磨处理优选在酸性条件下进行，例如 pH 值在 1-4 之间，优选在 2.5-3.8 左右。

酸性条件可以通过本发明的活性氧(例如  $HOO\cdot$ )来达到，另外可以通过添加 pH 调节剂来达到。

金属离子通常以盐的形式使用，其用量按金属离子重量计一般是在 1-1000ppm 之间，优选 10-100ppm 之间。

本发明所述免蒸煮：指免去蒸煮工段，用活性氧滴加到盘磨机中通过磨的旋转热，产生能量传递反应，使纤维素从细胞间层中分离出来。

本发明所述免传统漂白：指不用漂白工段，用活性氧 A、B 的共同作用，将木素中的生色基团转化为无色基团，如将  $\alpha$ 、 $\beta$ -醛酮基类转化成羧酸或二元羧酸类。

根据本发明的一个优选实施方案，本发明的方法包括：

原料预处理系统：是指一个配合作业的工段，原料预处理系统，是用破解机将物料去荚除萼后，切成 5cm 长 1.5cm 厚，成型率达 98% 的物料，用辊压式破解机破解成丝绒状，风力除尘除髓芯，净化器洗去杂物，净化器的用水是全封闭自己厂内循环水，该水中残留有微量的活性氧自由基，微量的纤维素保护剂(在市场上可购买到)，因此



预处理时不须加活性氧，用循环水净洗物料无排液污染，改变了传统工艺酸洗、碱洗的污染工艺。

氧化反应釜系统（见中国发明专利申请 200310103895.3）：主要功能是将物料浸润、软化、脱胶，釜内 pH 值 1-4，活性氧在弱酸性水中生成超氧阴离子自由基（ $O_2^-/HOO\cdot$ ），具有强渗透性，可直接穿透植物细胞间层发生氧化反应。氧化反应釜内设有搅拌器，该搅拌器通过该氧化反应釜顶部与外置电机连接并由其带动，该搅拌器的搅拌浆至少为三层，转速可调控，启动搅拌器，使釜内电极在水中产生的正离子，在压力和搅拌器的剪切力、水温的共同作用下，软化物料。氧化反应釜中活性氧在高速搅拌中使链接层、果胶、聚戊糖同时分解产生脱色反应。经发明人反复试验，优选的是，釜中 pH 值 1.5-2.5，加 0.02-0.1% 预先配制好的纤维素保护剂，搅拌转速达 40-80 次/分，在 40-60 分钟内，釜中物料生色基团由深黄变浅白色，反复洗涤并挤干。

研磨系统：优选采用盘磨机系统：由 RL50S 型盘磨机或高浓热磨机与氧化反应釜两大部分组成。工艺中有一磨、二磨之分，一磨用活性氧 A，二磨用活性氧 B。物料由氧化浸渍系统输出，由螺旋给料器均匀送入磨机后，用体积克分子浓度为 1-15 $\mu\text{mol/L}$  的臭氧浸润，含水重量百分浓度为 30，pH 值 2.5，混磨转速 600-1200 次/分，磨机间隙为 0.2-0.15mm；一磨时喷淋水中不断加重量百分浓度为 0.1-1.5 活性氧 A 与物料混磨，通过混磨达到软化物料，分离细胞间层中包覆的纤维素，磨擦热力反应主要功能是通过活性氧与物料混磨，使磨机转速的磨擦力产生热力传递反应，靠超氧阴离子自由基、分子氧和过氧化氢，来氧化苯基丙烷中的生色基团，加上木素、半纤维素和纤维素三者间各自软化温度的差异，细小纤维氧化后为亲水基，均可联接到纤维素主链上，增大得率 8-12%，本发明关键是工艺条件（工艺的顺序、pH 值、温度、活性氧用量、时间、转速、压力、浆浓等本发明详细介绍的内容）。

该工艺系统中有一磨、二筛之分，筛选后的磨渣可反复再磨、再筛，转入净化器处理后，加入重量百分浓度为 0.12 的食用级柠檬酸水和重量百分浓度为 0.01 的羟胺喷淋后，以防纸病和氧化变色，按常规工艺打浆，该浆为原始浆料，得率 76%，ISO 白度为 52-65°。

本工段可在资源丰富原料集中地区建粗浆加工生产线，为中心企业提供原料保证。

将原始浆料用螺旋给料器均匀连续送入磨机中，在一磨工艺中滴加先配制好的重量百分浓度为 0.1 的  $O_2$  和/或重量百分浓度为 1.5 的  $H_2O_2$ ，滴加量和浆料比按重量计为 1:0.12-0.15，与浆料混磨，磨机转速 1300 次/分，磨机间隙调到 0.15-0.1mm，温度为 60-80℃，浆浓达 12-15%，pH 值 2.5-3.8，观察浆白度为 65-75°；在二磨工艺中滴加体积克分子浓度约为 10umol/L 的臭氧和/或体积克分子浓度约为 10umol/L 的超氧阴离子自由基 ( $O_2^-/HOO\cdot$ ) 和/或体积克分子浓度约为 10umol/L 的单线态氧 ( $^1O_2$ )，作用压力 0.3-0.6MPa，转速 1300 次/分，磨机间隙调到 0.15-0.1mm，温度 80-100℃，浆浓 12-15%，pH 值 2.5-3.8，与浆混磨 0.5-1h，ISO 白度应为 75-86°，进入常规精筛、净化、圆网浓缩、打浆、贮浆工艺系统，如果需再增白，可按操作工艺再反复一次，得浆率为 75%。

本发明所述的方法与现有技术相比较有如下有益效果：本发明可实现全封闭、零排放、自循环、不用酸、不用碱、不用氯、不用蒽醌、免蒸煮、免漂白、无污染清洁造纸浆方法，具有节能、节水、清洁制浆的特点，从根本上解决制浆造纸行业污染，促进农林资源再利用，保护生态环境。所述全封闭自循环零排放：是指从原料预处理后送入氧化浸渍反应系统，工艺流程中所有用水分两部分回流在自己厂内循环，一部分是离心净化后固渣运走，浆料送入常规打浆工段，所产生的清水入自己厂内循环水净化池，净化池内装有 0.1%-0.15% 的三基氧或臭氧发生器 ( $O_3$  发生器)，对清水产生脱色反应，水中并含有微量氧自由基，由泵进入循环水使用系统；另一部分是离心净化后用常规浓缩机处理，浆料送入贮浆池进抄纸车间，所产生的水过滤进入自己厂内循环水净化池，将处理后的净化水泵送原料净化系统、氧化浸渍系统、氧磨系统、筛选系统，反复在自己厂内循环使用。本发明工艺无气体排放，无黑水排放，排放固体废渣占总重量的百分比为 12%-22%，不污染环境，废渣可送入生物处理池另作它用。

## 附图说明

图 1 是本发明的全封闭零排放氧化法清洁制浆工艺流程图。

## 具体实施方式

下面根据实施例对本发明作进一步的描述。应该理解的是，这些实施例仅用于说明的目的，不是用于限定本发明范围的。

5

### 实施例一

取全棉秆 100kg 用破解机去荚除萼后，切成 5cm 长 1.5cm 厚成型率达 98% 的物料，用辊压式破解机破解成丝绒状，风力除尘，除髓芯，筛去杂质，循环水洗净后，用螺旋输送机输入带有自动搅拌的氧化反应釜中，反应温度为 60℃，釜中 pH 值 2.5，加碳酸镁 0.02kg 和二甲基二环氧乙烷 0.01kg (DMD)，搅拌转速 60 次/分，0.5h 后添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液，控制其重量百分浓度在 0.2，添加后搅拌加速 80 次/分，温度为 80℃，1h 后观测釜中物料浸泡润胀柔软率达 98%，釜中物料由深黄色变浅白色，符合国际标准 ISO 的白度 48-52° (以下简称为白度或 ISO 白度) 的物料，将该物料反复洗涤挤干浓缩后，含水的重量百分浓度为 30，将洗净物料滴加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液，其在物料中的重量百分浓度为 0.2，用螺旋给料器均匀输入磨机进行混磨，转速 600-1200 次/分，磨机间隙调至 0.2mm-0.15mm，筛选后的磨渣可反复再磨、再筛，转入净化器处理后，加重量百分浓度为 0.12 食用级柠檬酸水和重量百分浓度为 0.01 的羟胺浸洗后，按常规制浆工艺打浆，此浆为原始浆料，得率 76%，ISO 白度为 52-65°。本工段可在原料集中地区普遍建立粗浆加工生产线，为中心生产企业提供原始浆料。

### 实施例二

用实施例 1 中的原始浆料 100kg，用螺旋给料器均匀连续送入磨机，在一磨工艺中滴加先配制好的重量百分浓度为 1.5 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，按重量计滴加量和浆料比为 1:0.12，与浆料混磨，磨机转速 1300 次/分，磨机间隙调到 0.15-0.1mm，温度为 60℃，浆浓按重量计为 12-15%，pH 值 3.8，观察浆白度为 65-75°；二磨滴加体积克分子浓度约为 10μmol/L 的臭氧，作用压力 0.4MPa，转速 1300 次/分，磨机间隙调到 0.1mm，温度 80℃，浆浓按重量计为 12-15%，pH 值 3.8，与浆混磨 0.5-1h，白度应为 75-86°，进入常规精筛、净化、圆网浓缩、打浆、贮浆工艺系统，如果需再增白，可按操作工艺再反复一次，得浆率为

75%。

### 实施例三

重复与实施例一相同的程序，只是用同样重量硫酸镁代替碳酸镁，获得原始浆料。

### 5 实施例四

重复与实施例二相同的程序，只是用体积克分子浓度为  $10\mu\text{mol/L}$  的超氧阴离子自由基 ( $\text{O}_2^-/\text{HOO}\cdot$ ) 代替体积克分子浓度约为  $10\mu\text{mol/L}$  的臭氧。

### 10 实施例五

取杨木片 100kg 用辊压式破解机破解成丝绒状，风力除尘除去杂质，循环水洗净后，用螺旋输送机输入带有自动搅拌的氧化反应釜中，反应温度为  $60^\circ\text{C}$ ，釜中 pH 值 2.5，加硫酸镁 0.015kg 和二甲基二环氧乙烷 0.01kg (DMD)，搅拌转速 60 次/分，0.5h 后添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液，控制其重量百分浓度在 0.2，添加后搅拌加速 80 次/分，温度为  $100^\circ\text{C}$ ，1h 后观测釜中物料浸泡润胀柔软率达 98%，釜中物料由深黄色变浅白色，原料粗浆 ISO 白度  $48-52^\circ$ ，将该物料反复洗涤挤干浓缩后，含水量为 30%，将洗净物料滴加  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液，其在物料中的重量百分浓度为 0.25，用螺旋给料器均匀输入磨机进行混磨，转速 600-1200 次/分，磨机间隙调至 0.2mm-0.15mm，筛选后的磨渣可重复再磨、再筛，转入净化器处理后，加重量百分浓度为 0.12 的食用级柠檬酸水和重量百分浓度为 0.01 的 N，N-二烷基羟胺浸洗后，按常规制浆工艺打浆，此浆为原始浆料，得率 76%，ISO 白度为  $52-65^\circ$ 。

### 实施例六

25 用实施例五中的原始浆料 100kg，用螺旋给料器均匀连续送入磨机，在一磨工艺中滴加先配制好的重量百分浓度为 0.1 的  $\text{O}_2$  和 1.5 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  组成的复合氧，按重量计滴加量和浆料比为 1:0.15，与浆料混磨，磨机转速 1300 次/分，磨机间隙调到 0.15-0.1mm，温度为  $60^\circ\text{C}$ ，浆浓按重量计为 12-15%，pH 值 3.8，观察浆白度为  $65-75^\circ$ ；  
30 二磨滴加体积克分子浓度约为  $10\mu\text{mol/L}$  的超氧阴离子自由基 ( $\text{O}_2^-/\text{HOO}\cdot$ )，作用压力 0.4MPa，转速 1300 次/分，磨机间隙调到 0.1mm，温度  $80^\circ\text{C}$ ，浆浓按重量计为 12-15%，pH 值 3.8，与浆混磨 0.5-1h，

ISO 白度应为  $75-86^{\circ}$ ，进入常规精筛、净化、圆网浓缩、打浆、贮浆工艺系统，如果需再增白，可按操作工艺再反复一次，得浆率为 75%。

#### 实施例七

重复与实施例五相同的程序，只是用同样重量的二乙三胺五乙酸  
5 (DTPA) 代替二甲基二环氧乙烷，获得原始浆料。

#### 实施例八

重复与实施例六相同的程序，只是用体积克分子浓度为  $10\mu\text{mol/L}$  的单线态氧 ( $^1\text{O}_2$ ) 和体积克分子浓度为  $10\mu\text{mol/L}$  的臭氧 ( $\text{O}_3$ ) 代替  
10 体积克分子浓度为  $10\mu\text{mol/L}$  的超氧阴离子自由基 ( $\text{O}_2^{\cdot-}/\text{HOO}\cdot$ )。

本发明免蒸煮、免漂白、全封闭自循环，活性氧混磨工艺，不用  
15 再添加强酸、强碱、氯化物等化学药品，企业可根据市场需求，制造各种不同类型的中、高档纸浆。

#### 氧化法清洁制浆测试结果

发明人将中试产品全棉秆、桑木、杨木浆料和全棉秆细浆委托天  
15 津科技大学进行检测，结果详见测试报告（表 3）。从测试数据说明，氧化法制浆不仅用于木材而且也适用于非木材，如农业废弃物全棉秆是一种可利用的制浆原料。

天津科技大学于 2003 年 11 月 12 日出具的测试报告和国家漂白  
20 亚硫酸盐浆对比表，见表 3。

表 3

指标名称	漂白亚硫酸盐浆标准	棉秆粗浆	棉秆细浆	桑木粗浆	杨木粗浆
纤维长度 (重均 mm)	0.50	0.51	0.65	0.47	0.55
打浆度 ( $^{\circ}\text{SR}$ )	45	59	51.5	58	62
定量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	58.2	58.2	60.0	59.0	57.5
紧度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	3.3	0.33	0.32	0.33	0.32
裂断长 (Km)	3.2	3.81	3.44	3.44	3.07
撕裂指数 ( $\text{mNm}^2/\text{g}$ )	2.8	2.9	3.4	2.9	2.5
耐破指数 ( $\text{KPam}^2/\text{g}$ )	1.5	1.9	1.5	1.7	1.4
白度 (% ISO)	82.0	68.69	71.58	70.87	75.17
不透明度 (%)	88.1	95.91	93.91	96.05	94.07

## 权 利 要 求

1、本发明涉及一种全封闭零排放氧化法清洁制浆工艺及其制备方法  
5 法，其特征在于该清洁制浆工艺及其制备方法是以前木材或木材为原料，经过以下工艺过程制备而成：

(A) 预处理原料；

(B) 在活性氧 A 和由金属离子和金属离子配位体组成的纤维素保护剂的存在下氧化浸渍上述预处理过的物料；

10 (C) 先用活性氧 A 研磨，再用活性氧 B 研磨氧化浸渍过的物料；

(D) 浓缩，打浆，

其中上述活性氧 A 选自  $O_2$ 、 $H_2O_2$  和其生成的自由基中的一种或两种，活性氧 B 选自  $O_3$ 、 $^1O_2$  (单线态氧)、 $O_2^{\cdot-}/HOO\cdot$  (超氧阴离子自由基) 其在水中有有机溶剂存在下生成的自由基的一种或多种。

15 2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述非木材如全棉秆包括棉韧皮、棉茎秆、棉秆根部及全棉秆综合纤维、僵瓣棉和棉短绒、棉渣、棉籽中所含的纤维素、半纤维素、木素中的一种、或它们的两种或多种的混合物；所述木材包括针叶材、阔叶材如白松、马尾松、花旗松、山杨木、速生杨、桦木等。

20 3、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述金属离子选自  $Mg^{++}$ 、 $Fe^{++}$ 、 $Mn^{++}$ 、 $Cu^{++}$ 、 $Al^{+++}$ 、 $Zn^{++}$ 、 $Si^{++}$  中的一种或它们的两种或多种混合物，所述金属离子配位体选自二甲基二环氧乙烷 (DMD)、二乙三胺五乙酸 (DTPA)、乙二胺四乙酸 (EDTA)、烷基磺酸钠、聚氧乙烯烷基醚中的一种或它们的两种或多种的混合物。

25 4、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述金属离子用量按重量计在 1 - 1000ppm 之间。

5、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述氧化浸渍处理在 pH 值为 1 - 4 之间的酸性条件下进行，。

6、根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于所述氧化浸渍处理优选  
30 选 pH 值为 1.5 - 2.5 的酸性条件下进行。

7、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述研磨处理在 pH 值为 1 - 4 之间的酸性条件下进行。

8、根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于所述研磨处理优选 pH

值为 2.5 - 3.8 的酸性条件下进行。

9、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述活性氧 A 在所处理物料中的浓度为 0.01 - 2.0wt%，所述活性氧 B 中所处理物料中的体积克分子浓度为 0.1 - 50umol/L。

5 10、根据权利要求 1 所述的方法，该方法有如下特征和优点：

(A) 在研磨时，将活性氧滴加到盘磨机中通过磨的旋转热，产生能量传递反应，使纤维素从细胞间层中分离出来；

(B) 利用活性氧 A、B 的共同作用，将木素中的生色基团  $\alpha$ 、 $\beta$ -醛酮基类转化为羧酸或二元羧酸类无色基团；

10 (C) 自循环：原料预处理后送入氧化浸渍反应系统，工艺流程中所有用过的水分两部分回流在自己厂内循环：第一部分是原料净化处理后的水，经离心净化后将固渣运走，浆料送入常规打浆工段，所产生的清水进入自己厂内循环水净化池，净化池内装有 0.1% - 0.15% 的三基氧或臭氧发生器，对清水产生脱色反应，水中并含有微量氧自由基，由泵进入循环水使用系统；第二部分是氧化处理后的水，经离心净化后用常规浓缩机处理，浆料送入贮浆池进抄纸车间，所产生的水过滤进入自己厂内循环水净化池，将处理后的净化水泵送原料净化系统、氧化浸渍系统、氧磨系统、筛选系统，反复在自己厂内循环使用。

15 11、一种用权利要求 1 - 10 中任一种方法获得的纸浆。

20

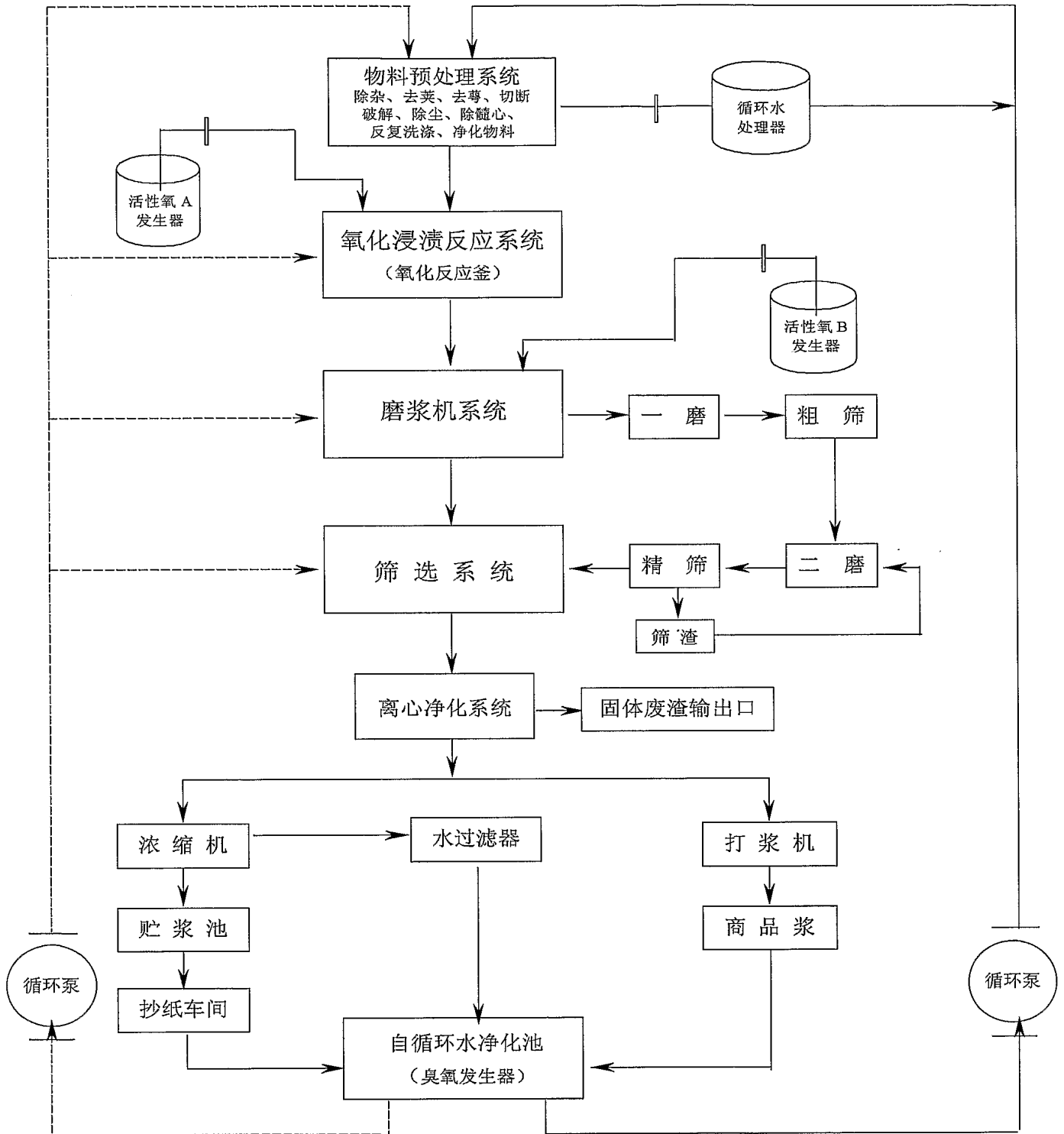


图 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/CN03/01121

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Intcl<sup>7</sup> D21C3/00, D21C9/147

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D21C3/00,3/02, 9/147, 9/153, 9/16,

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, epodoc, PAJ, CNPAT, oxygen, ozone, superoxide anion, superoxide radical,

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN1297085A, 30.May.2001(30.05.2001), the whole document	1-11
A	CN1142555A, 12.Fab.1997(12.02.1997), the whole document	1-11
A	CN1107530A, 30.Aug.1995(30.08.1995), the whole document	1-11
A	DE10126988A1, 12.Dec.2002(12.12.2002), English abstract	1-11
A	DE19612194A1, 02.Oct.1997(02.10.1997), English abstract	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
17.sep.2004(17.09.04)

Date of mailing of the international search report  
14 · OCT 2004 (14 · 10 · 2004)

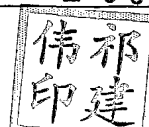
Name and mailing address of the ISA/CN 100088  
No.6 Xi Tu Cheng Road Haidian District Beijing, P.R.China

Authorized officer

Qi jianwei

Facsimile No. (86-10)62019451

Telephone No. (86-10)62084729



# 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN03/01121

## A. 主题的分类

Intel<sup>7</sup> D21C3/00, D21C9/147

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

## B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

D21C3/00,3/02, 9/147, 9/153, 9/16,

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI, epodoc, PAJ, CNPAT, oxygen, ozone, superoxide anion, superoxide radical,

## C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN1297085A, 2001 年 5 月 30 日(30.05.2001), 全文	1-11
A	CN1142555A, 1997 年 2 月 12 日(12.02.1997), 全文	1-11
A	CN1107530A, 1995 年 8 月 30 日(30.08.1995), 全文	1-11
A	DE10126988A1, 2002 年 12 月 12 日(12.12.2002), 英文摘要	1-11
A	DE19612194A1, 1997 年 10 月 2 日(02.10.1997), 英文摘要	1-11

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☐ 见同族专利附件。

\* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

17.09 月 2004(17.09.2004)

国际检索报告邮寄日期

14 · 10 月 2004 (14 · 10 · 2004)

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

授权官员

祁建伟

电话号码: (86-10)62084729

